

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-319682

(43)Date of publication of application : 21.11.2000

(51)Int.Cl.

C10M169/04  
C10M107/46  
C10M135/10  
C10M137/06  
C10M139/00  
C10M149/14  
// C10N 10:04  
C10N 20:02  
C10N 40:25

(21)Application number : 11-128143

(71)Applicant : TONEN CORP

(22)Date of filing : 10.05.1999

(72)Inventor : SAGAWA YASUNORI  
ARAI KATSUYA

## (54) LUBRICATING OIL COMPOSITION FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lubricating oil compsn. for internal combustion engines which is excellent in oxidation stability to NOx and evaporation character and controls poisoning to a NOx absorbing and reducing three-way catalyst and formation of deposit on an intake valve system.

SOLUTION: This compsn. is prepared by compounding 0.04-0.10 wt.% as phosphorus (to the total of the compsn.) of zinc dithiophosphate (A), 1-10 wt.% calcium phenate and/or calcium sulfonate (B) having a total base number of 100-400 mgKOH/g, and 0.01-0.20 wt.% as nitrogen of polyalkenyl succinic acid imide (C) having a boron to nitrogen wt. ratio of 0-1.2 and an alkenyl group of 1,000-3,500 mol.wt. to a base oil contg. not more than 1 wt.% aromatics, not more than 10 ppm sulfur, not less than 50 wt.% total of paraffin and one ring naphthene, and having a kinematic viscosity at 100° C of 2-50 mm<sup>2</sup>/s and a NOACK vaporization of not greater than 16 wt.%.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The amount of aromatic series 1 or less % of the weight 50 % of the weight or more, [ a sulfur content ] [ a total amount for 10 ppm or less, a paraffin content and 1 ring naphthene ] To base oil whose kinematic viscosity in 100 degrees C is 2-50mm<sup>2</sup>/s and whose NOACK evaporation is 16 or less % of the weight, on constituent whole-quantity criteria (A) Dithiophosphate zinc is made into the amount of Lynn. 0.04 - 0.10 % of the weight, (B) Calcium phenate and/or calcium sulfonate whose total basicity is 100 - 400 mgKOH/g 1 - 10 % of the weight, And an internal-combustion-engine-oil constituent characterized by for a weight ratio of (C) boron / nitrogen making nitrogen volume the poly alkenyl succinimid whose molecular weight of 0-1.2, and an alkenyl radical is 1000-3500, and blending it 0.01 to 0.20% of the weight.

[Claim 2] A lubricating oil constituent according to claim 1 characterized by being used for a lean combustion gasoline engine.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-319682

(P2000-319682A)

(43)公開日 平成12年11月21日 (2000. 11. 21)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
C 1 0 M 169/04		C 1 0 M 169/04	4 H 1 0 4
107/46		107/46	
135/10		135/10	
137/06		137/06	
139/00		139/00	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願平11-128143	(71)出願人	390022998 東燃株式会社 東京都渋谷区広尾一丁目1番39号 恵比寿 プライムスクエアタワー
(22)出願日	平成11年5月10日 (1999. 5. 10)	(72)発明者	寒川 泰紀 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1 号 東燃株式会社総合研究所内
		(72)発明者	新井 克矢 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1 号 東燃株式会社総合研究所内
		(74)代理人	100106596 弁理士 河備 健二
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 内燃機関用潤滑油組成物

(57)【要約】

【課題】 耐NO<sub>x</sub>酸化安定性や蒸発特性に優れ、かつNO<sub>x</sub>吸蔵還元型三元触媒に対する被毒と吸気系のデポジット生成を抑制する内燃機関用潤滑油組成物を提供する。

【解決手段】 芳香族分が1重量%以下、硫黄分が10ppm以下、パラフィン分と1環ナフテン分の総量が50重量%以上、100℃における動粘度が2~50mm<sup>2</sup>/s、かつNOACK蒸発量が16重量%以下である基油に、組成物全量基準で、(A)ジチオリン酸亜鉛をリン量として0.04~0.10重量%、(B)全塩基価が100~400mg KOH/gであるカルシウムフェネート及び/又はカルシウムスルホネートを1~10重量%、及び(C)ホウ素/窒素の重量比が0~1、2、かつアルケニル基の分子量が1000~3500であるポリアルケニルコハク酸イミドを窒素量として0.01~0.20重量%配合することを特徴とする内燃機関、特に希薄燃焼ガソリンエンジン用潤滑油組成物を提供した。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族分が1重量%以下、硫黄分が10ppm以下、パラフィン分と1環ナフテン分の総量が50重量%以上、100℃における動粘度が2~50mm<sup>2</sup>/s、かつNOACK蒸発量が16重量%以下である基油に、組成物全量基準で、(A)ジチオリン酸亜鉛をリン量として0.04~0.10重量%、(B)全塩基価が100~400mg KOH/gであるカルシウムフェネート及び/又はカルシウムスルホネートを1~10重量%、及び(C)ホウ素/窒素の重量比が0~1.2、かつアルケニル基の分子量が1000~3500であるポリアルケニルコハク酸イミドを窒素量として0.01~0.20重量%配合することを特徴とする内燃機関用潤滑油組成物。

【請求項2】 希薄燃焼ガソリンエンジンに使用されることを特徴とする請求項1記載の潤滑油組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、潤滑油組成物に関し、更に詳しくは、高温で窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)ガスを含む空気雰囲気中でも劣化せず、耐NO<sub>x</sub>酸化安定性や蒸発特性に優れ、かつ吸気系のデポジット生成を抑制する内燃機関、特にNO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒やEGR装置を装備するガソリンエンジン及び希薄燃焼ガソリンエンジン等に用いられる潤滑油組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、内燃機関や、自動変速機、手動変速機、終減速機、パワーステアリング、緩衝器、歯車などには、その作動を円滑にするために、潤滑油が用いられている。特に、内燃機関においては、主としてピストンリングとシリンダライナ、クランク軸やコネクティングロッドの軸受、カムとバルブリフタを含む動弁機構等、各種摺動部分の潤滑のほか、エンジン内の冷却や燃焼生成物の清浄分散、さらには錆や腐食を防止するなどの目的で潤滑油が用いられている。このように、内燃機関用潤滑油には、多様な性能が要求され、しかも近年、内燃機関の高性能化、高出力化、運転条件の過酷化などに伴い、高度な性能が要求されてきている。したがって、内燃機関用潤滑油には、このような要求性能を満たすために、潤滑油基油に、例えば、無灰分散剤、金属清浄剤、摩耗防止剤、摩擦低減剤、酸化防止剤等の種々の添加剤が配合されている。ところで、内燃機関における燃焼ガスは、その一部がピストンとシリンダの間からブローバイガスとしてクランクケース内に漏洩する。燃焼ガス中には窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)ガスが、かなり高濃度で含まれていて、これがブローバイガス中の酸素と共に内燃機関用潤滑油を劣化させる。また、低燃費化を目的として、希薄燃焼エンジンなどが採用されている。このようなエンジンには、NO<sub>x</sub>低減を目的としてNO<sub>x</sub>吸蔵還元型三元触媒やEGR装置が装着されているが、N

O<sub>x</sub>吸蔵還元型三元触媒は、硫黄によりその作用が低下するため、エンジン油の蒸発による硫黄被毒を抑制する必要がある。また、EGR流路にエンジン油成分が混入することによるインテークバルブデポジットやEGRコントロールバルブなどの汚れを防止する必要がある。したがって、特に希薄燃焼ガソリンエンジンで用いられるエンジン油には、低蒸発性であること、たとえ蒸発してEGR流路に入ってもデポジットになりにくいこと、すなわち、酸化安定性が高いことが求められている。また、デポジットは、ブローバイガス中のNO<sub>x</sub>による酸化劣化の結果として発生する油中スラッジによっても生成するため、NO<sub>x</sub>による油劣化で生成するスラッジも抑制する必要がある。従来、酸化安定性や油寿命を課題とした内燃機関用潤滑油には、添加剤の面からは、例えば、カルシウムフェネート、マグネシウムスルホネート及びアルケニルコハク酸イミドを配合した固形不純物凝集性ディーゼルエンジン油(特公平3-29839号公報)、無灰分散剤や金属清浄剤等を組み合わせで配合したディーゼルエンジン油(特公平6-60317号公報)、硫黄含有フェノール誘導体の酸化防止剤等を配合したエンジン油(特開平6-93281号公報)、特定の酸化防止剤等を配合したエンジン油(特開平7-126681号公報)、3種類の添加剤を組み合わせで配合したディーゼルエンジン油(特開平7-207290号公報)、等が提案されている。一方、基油の面からは、例えば、粘度指数80以上、塩基性窒素分5ppm以下及び芳香族分1%以下等に調製した鉱油を基油とし、窒素酸化物雰囲気中で使用される潤滑油組成物(特許第2564556号公報)、100℃における粘度を2~50cSt、かつ芳香族分含量を2%以下に調製してなる鉱油等を窒素酸化物ガス雰囲気中で使用される基油とした内燃機関用潤滑油基油(特公平6-62988号公報)、全芳香族含有量が2~15重量%、飽和分中のイソパラフィンと一環ナフテンの合計含有量が60重量%以上等である鉱油を基油とした内燃機関用潤滑油組成物(特許第2724508号公報)、等が提案されている。また、インテークバルブデポジット等の抑制や防止を課題とした内燃機関用潤滑油には、従来から、油消費量の少ない基油の使用や、粘度指数向上剤の配合量の少ないエンジン油等が有効であるとされている。しかしながら、これらの提案にも拘わらず、希薄燃焼エンジンにおいて、未だ充分に、NO<sub>x</sub>吸蔵還元型三元触媒に対する被毒と吸気系のデポジットを抑制できる潤滑油組成物はなかった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐NO<sub>x</sub>酸化安定性や蒸発特性に優れ、かつNO<sub>x</sub>吸蔵還元型三元触媒に対する被毒と吸気系のデポジット生成を抑制する内燃機関用潤滑油組成物を提供することである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題に対し鋭意研究を重ねた結果、芳香族分、硫黄分、パラフィン分と1環ナフテン分の総量、及びNOACK蒸発量等が特定量である鉱油をエンジン油の基油に用い、少なくとも特定の3種類の添加剤を特定量配合することにより、耐NO<sub>x</sub>酸化安定性や蒸発特性に優れ、かつNO<sub>x</sub>吸蔵還元型三元触媒に対する被毒を抑制し、吸気系のデポジット生成量の少ない内燃機関用潤滑油組成物が得られることを見出した。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0005】すなわち、本発明によれば、芳香族分が1重量%以下、硫黄分が10ppm以下、パラフィン分と1環ナフテン分の総量が50重量%以上、100℃における動粘度が2~50mm<sup>2</sup>/s、かつNOACK蒸発量が16重量%以下である基油に、組成物全量基準で、

(A) ジチオリン酸亜鉛をリン量として0.04~0.10重量%、(B) 全塩基価が100~400mg KOH/gであるカルシウムフェネート及び/又はカルシウムスルホネートを1~10重量%、及び(C) ホウ素/窒素の重量比が0~1.2、かつアルケニル基の分子量が1000~3500であるポリアルケニルコハク酸イミドを窒素量として0.01~0.20重量%配合することを特徴とする内燃機関用潤滑油組成物が提供される。また、本発明によれば、希薄燃焼ガソリンエンジンに使用されることを特徴とする上記記載の潤滑油組成物が提供される。

【0006】本発明は、上記した如く、芳香族分、硫黄分、パラフィン分と1環ナフテン分の総量、100℃における動粘度、かつNOACK蒸発量が特定範囲である基油に、少なくとも特定の3種類の添加剤を特定量配合することを特徴とする潤滑油組成物に係わるものであるが、その好ましい態様としては、次のものが包含される。

①潤滑油組成物がNO<sub>x</sub>吸蔵還元型三元触媒及び/又はEGR装置を装備する自動車内燃機関に用いられることを特徴とする上記のいずれかに記載の潤滑油組成物。

②ジチオリン酸亜鉛が第2級アルキルジチオリン酸亜鉛単独であることを特徴とする上記のいずれかに記載の潤滑油組成物。

③全塩基価が200~350mg KOH/gであるカルシウムフェネートを配合することを特徴とする上記のいずれかに記載の潤滑油組成物。

④ポリアルケニルコハク酸イミドは、ホウ素/窒素の重量比が0.1~0.8、かつアルケニル基の分子量が1000~3500であるホウ素含有ポリアルケニルコハク酸イミドであることを特徴とする上記のいずれかに記載の潤滑油組成物。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

#### (1) 潤滑油基油

本発明の潤滑油組成物においては、潤滑油基油として、芳香族分が1重量%以下、硫黄分が10ppm以下、パラフィン分と1環ナフテン分の総量が50重量%以上、100℃における動粘度が2~50mm<sup>2</sup>/s、かつNOACK蒸発量が16重量%以下であることが重要である。本発明の組成物において、主成分である基油は、まず、芳香族分が1重量%以下、好ましくは0.5重量%以下、特に好ましくは0.2重量%以下である。ここで、この芳香族分は、ASTM D2549に準拠して、トルエン溶媒で展開し、測定した値である。芳香族分が1%を超えると、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)ガスに対する安定性が十分でなく、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)ガス雰囲気での劣化が顕著になり、本発明の目的を達成できない。また、上記基油は、硫黄分が10ppm以下であることが重要である。硫黄分が10ppmを超えると、エンジン油消費により、自動車の排ガス触媒として用いられているNO<sub>x</sub>吸蔵還元型三元触媒が硫黄被毒する恐れが生じてくる。これは、燃料及び潤滑油に含まれる硫黄成分が、酸化されてSO<sub>2</sub>やサルフェートになり、これがNO<sub>x</sub>吸蔵材と反応してNO<sub>x</sub>吸蔵作用を消失させ、いわゆる硫黄被毒が生じてNO<sub>x</sub>の還元浄化が困難になるという不具合の一因となるものである。さらに、上記基油は、パラフィン分と1環ナフテン分の総量が50重量%以上である。ここで、このパラフィン分と1環ナフテン分は、ASTM D2786に準拠して、測定した値である。パラフィン分と1環ナフテン分の総量が50重量%未満であると、蒸発量が多く、蒸発特性が悪化する。その結果、エンジン油消費量が増え、インテークバルブ等の吸気系におけるカーボンデポジット増加の要因となる。上記基油は、また、100℃における動粘度が2~50mm<sup>2</sup>/sであり、好ましくは3~15mm<sup>2</sup>/sである。100℃における動粘度が2mm<sup>2</sup>/s未満では、蒸発減量が多く、また、ピストンリング、動弁系等の摺動部において摩耗が増加するという難点を生じ、一方、50mm<sup>2</sup>/sを超えると、低温粘度が悪化し、攪拌抵抗による摩擦損失が増加するために好ましくない。さらにまた、上記基油は、NOACK蒸発量が16重量%以下である必要がある。ここで、NOACK蒸発量は、CEC L-40-T-87に準拠して、250℃、1時間、-20mmHgの条件で測定した蒸発減量である。NOACK蒸発量が16重量%を超えると、蒸発によるエンジン油の消費量増加や粘度上昇の恐れがあり、さらに、エンジン油の蒸発によるNO<sub>x</sub>吸蔵還元型三元触媒への硫黄被毒を生じる恐れもある。

【0008】本発明の潤滑油組成物において、主成分である基油は、上述した組成、性状を有するものであれば、特に限定されるものではなく、一般に潤滑油基油として用いられている基油ならば何でも使用することができる。このような基油としては、例えば、パラフィン

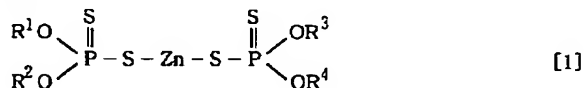
系、中間基系又はナフテン系原油の常圧又は減圧蒸留により誘導される潤滑油原料をフェノール、フルフラール、N-メチルピロリドンの如き芳香族抽出溶剤で処理して得られる溶剤精製ラフィネート、潤滑油原料をシリカーアルミナを担体とするコバルト、モリブデン等の水素化処理用触媒の存在下において水素化処理条件下で水素と接触させて得られる水素化処理油、水素化分解触媒の存在下において苛酷な分解反応条件下で水素と接触させて得られる水素化分解油、ワックスを異性化用触媒の存在下において異性化条件下で水素と接触させて得られる異性化油、あるいは溶剤精製工程と水素化処理工程、水素化分解工程及び異性化工程等を組み合わせて得られる潤滑油留分等を挙げることができる。特に、水素化分解工程や異性化工程によって得られる水素化分解基油や高粘度指数基油が好適なものとして挙げることができる。いずれの製造法においても、脱蠟工程、水素化仕上げ工程、白土処理工程等の工程は、常法により、任意に採用することができる。基油の具体例としては、軽質ニュートラル油、中質ニュートラル油、重質ニュートラル油及びブライトストック等が挙げられ、要求性状を満たすように適宜混合することにより基油を調整することができる。ところで、本発明の潤滑油組成物では、潤滑油基油に、上述の組成、性状を有する基油を主成分として用いるが、さらに所望により、本発明の目的を損なわなければならない、他の基油を少量混合して用いてもよい。他の基油としては、特に限定されるものではなく、一般に潤滑油基油として用いられている鉱油、又は合成油ならば何でも使用することができる。他の基油を混合して用いた場合には、基油全体の組成、性状が上述の組成、性状範囲に維持されることが望ましい。

#### 【0009】(2) ジチオリン酸亜鉛

本発明の潤滑油組成物において、上記の潤滑油基油に、必須の(A)成分、耐摩耗剤又は酸化防止剤として、ジチオリン酸亜鉛が配合される。ジチオリン酸亜鉛は、例えば、下記一般式[1]で表される。

#### 【0010】

##### 【化1】



【0011】上記一般式[1]において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は水素原子又は炭素数1～26の炭化水素基であり、炭化水素基としては、炭素数1～26の第1級(プライマリー)又は第2級(セカンダリー)アルキル基；炭素数2～26のアルケニル基；炭素数3～26のシクロアルキル基；炭素数3～26のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基；又はエステル結合、エーテル結合、ヒドロキシル基又はカルボキシル基を含む炭化水素基である。好ましくは炭素数2～12のアルキル基、炭素数8～18のシクロアルキル基、炭

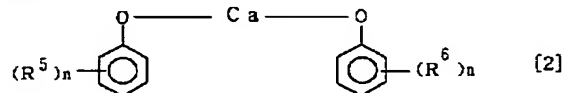
素数8～18のアルキルアリール基であり、各々、互いに同一であっても異なってもよい。特に好ましくは、第2級(セカンダリー)アルキル基である。組成物全量に対して、ジチオリン酸亜鉛由来のリン量が0.04～0.10重量%である。組成物全体の中でジチオリン酸亜鉛由来のリン量が0.04重量%未満であると、高温かつ低速回転の運転条件で満足できる摩耗防止性が得られ難くなる恐れがある。一方、組成物全体の中でジチオリン酸亜鉛由来のリン量が0.10重量%を超えると、その量の割には摩耗防止効果の向上が認められず、むしろジチオリン酸亜鉛由来の硫黄量も増加するために、エンジン油消費により、自動車の排ガス触媒として用いられているNO<sub>x</sub>吸蔵還元型三元触媒の硫黄被毒の恐れがある。

#### 【0012】(3) 金属清浄剤

本発明の潤滑油組成物において、上記の潤滑油基油に、必須の(B)成分、金属清浄剤として、カルシウムフェネート及び／又はカルシウムスルホネートが配合される。カルシウムフェネートとしては、例えば、下記一般式[2]や[3]で表されるものを用いることができる。

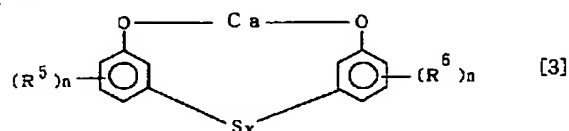
#### 【0013】

##### 【化2】



#### 【0014】

##### 【化3】



【0015】上記一般式[2]及び[3]において、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は、アルキル基であり、各々、互いに同一であっても異なってもよい。nは、アルキル基の芳香族環への置換数を示し、1～5の整数、好ましくは1～2の整数である。さらに、一般式[3]のxは、1～5の整数である。アルキル基としては、炭素数8～28であり、好ましくは炭素数10～22である。炭素数が8未満であると、潤滑油への溶解性が不良であり、一方、炭素数が28を超えると、金属清浄剤の配合量の割には、酸中和能力の向上が認められず、むしろ金属清浄剤のアルキル基自身が酸化劣化物により、デポジットが増加する恐れがある。

【0016】本発明の潤滑油組成物において、(B)成分として用いられるカルシウムフェネートは、アルキルフェノール又は硫化アルキルフェノールのカルシウム塩であり、過塩基性塩である。カルシウムフェネートの全塩基価は、100～400mg KOH/gであり、好ま

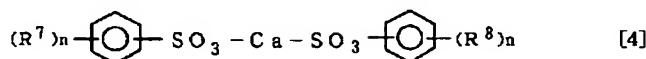
しくは200～350mg KOH/gである。全塩基価が100mg KOH/g未満であると、劣化により生成した酸性物質への中和能力が小さくなり、十分な酸中和性能が得られない。一方、400mg KOH/gを超えると、金属清浄剤中の炭酸カルシウムが沈殿しやすくなり、また、その配合量の割には、酸中和能力の向上が認められない。なお、全塩基価は、JISK 2501過

塩素酸法により測定した値である。

【0017】本発明の潤滑油組成物において、必須の(B)成分として、用いることができるカルシウムスルホネートは、例えば、下記一般式[4]～[6]で表されるものである。

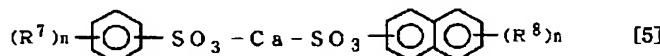
【0018】

【化4】



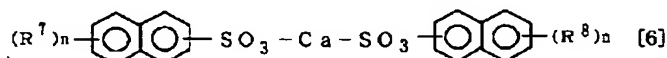
【0019】

【化5】



【0020】

【化6】



【0021】上記一般式[4]～[6]において、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>は、炭化水素基であり、各々、互いに同一であっても異なってもよい。nは、炭化水素基の芳香族環又はナフタレン環への置換数を示し、1～5又は1～7の整数、好ましくは1～2の整数である。炭化水素基としては、炭素数8～28のアルキル基又はアルケニル基であり、好ましくは炭素数10～22のアルキル基である。炭素数が8未満であると、潤滑油への溶解性が不良であり、一方、炭素数が28を超えると、金属清浄剤の配合量の割には、酸中和能力の向上が認められず、むしろ金属清浄剤のアルキル基自身が酸化劣化物により、デポジットが増加する恐れがある。本発明の潤滑油組成物において、(B)成分として用いることができるカルシウムスルホネートは、石油スルホン酸又は長鎖アルキルベンゼンやアルキルナフタレンのスルホン酸などの炭化水素基含有スルホン酸のカルシウム塩であり、過塩基性塩である。カルシウムスルホネートの全塩基価は、100～400mg KOH/gであり、好ましくは200～400mg KOH/gである。全塩基価が100mg KOH/g未満であると、劣化により生成した酸性物質への中和能力が小さくなり、十分な酸中和性能が得られない。一方、400mg KOH/gを超えると、金属清浄剤中の炭酸カルシウムが沈殿しやすくなり、また、その配合量の割には、酸中和能力の向上が認められない。なお、全塩基価は、JISK 2501過塩素酸法により測定した値である。

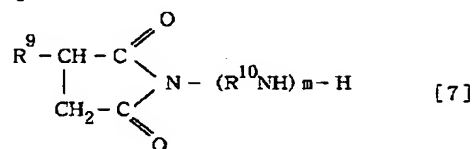
【0022】本発明の潤滑油組成物において、必須の(B)成分であるカルシウムフェネート及び／又はカルシウムスルホネートの配合量は、組成物全量に対して、1～10重量%である。カルシウムフェネート及び／又はカルシウムスルホネートの配合量が1重量%未満であると、十分な酸中和性能が得られない。一方、10重量%を超えると、その量の割には、酸中和能力の向上が認められず、むしろ金属清浄剤自身の劣化物によりデポジットが増加する恐れがある。カルシウムフェネートとカ

ルシウムスルホネートの混合使用の場合、組成物全量に対して、両者の配合量の合計が1～10重量%であれば、両者の配合比率は、任意に適宜変えることができる。

【0023】(4)ポリアルケニルコハク酸イミド  
本発明の潤滑油組成物においては、必須の(C)成分として、ポリアルケニルコハク酸イミドが用いられる。ポリアルケニルコハク酸イミドとしては、例えば、一般式[7]

【0024】

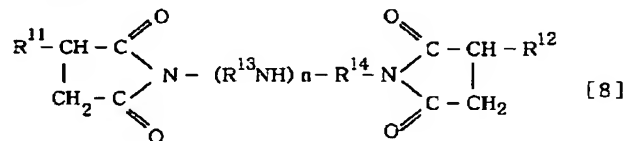
【化7】



【0025】で表されるモノポリアルケニルコハク酸イミド、又は一般式[8]

【0026】

【化8】



【0027】で表されるビスポリアルケニルコハク酸イミド、又はこれらをホウ素化合物で処理したものなどが挙げられる。一般式[7]及び[8]において、R<sup>9</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>は、それぞれ炭素数2～8程度のα-オレフィンのオリゴマー残基又はその水素化物であって、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>は、たがいに同一でも異なってもよい。また、R<sup>10</sup>、R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>は、それぞれ炭素数2～4のアルキレン基であり、R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>は、たがいに同一でも異なってもよい。mは1～10の整数、nは0～10の整数である。

【0028】本発明においては、(C)成分として、一般式〔7〕で表されるモノ型又はモノ型のホウ素処理物を用いてもよいし、一般式〔8〕で表されるビス型又はビス型のホウ素処理物を用いてもよく、またこれらの混合物を用いてもよいが、ホウ素／窒素の重量比が0～1.2の範囲であることが重要である。特に、ホウ素／窒素の重量比が0.1～0.8の範囲であることが耐熱性の観点から望ましい。ホウ素／窒素の重量比が1.2を超えると、劣化物の分散能力が不十分となるため、吸気系のデポジット量が増加し、所期の効果が得られない。一般式〔7〕及び〔8〕で表されるポリアルケニルコハク酸イミドは、通常ポリオレフィンと無水マレイン酸との反応で得られるポリアルケニルコハク酸無水物を、ポリアルキレンポリアミンと反応させることによって製造することができる。前記のポリアルケニルコハク酸イミドのモノ体及びビス体は、ポリアルケニルコハク酸無水物とポリアルキレンポリアミンとの反応比率を変えることにより製造することができる。

【0029】ポリアルケニル又はポリアルキルコハク酸イミドの製造において、原料として用いられるポリオレフィンとしては、炭素数2～8程度の $\alpha$ -オレフィンを重合して得られたものの中から、適宜選ばれ使用される。また、ポリオレフィンを形成する $\alpha$ -オレフィンは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。ポリオレフィンとしては、特にポリブテンが好適である。一方、ポリアルキレンポリアミンとしては、例えば、ポリエチレンポリアミン、ポリプロピレンポリアミン、ポリブチレンポリアミン等が挙げられるが、これらの中でポリエチレンポリアミンが好適である。また、本発明で用いられるポリアルケニルコハク酸イミドのホウ素処理物は、常法により製造することができる。このホウ素処理物中のホウ素の含有量は、通常0.1～5重量%の範囲であり、好ましい含有量は0.1～2重量%の範囲である。

【0030】本発明の潤滑油組成物において、(C)成分として用いられるポリアルケニルコハク酸イミドは、アルケニル基の重量分子量が1000～3500である必要があり、特に好ましいのは、重量平均分子量が1500～3000である。重量平均分子量が1000未満であると、劣化物を分散する能力が低下し、デポジットが増加し、一方、3500を超えると、分散能力は十分であるが、ポリアルケニルコハク酸イミド自体の劣化物により、デポジットが増加する恐れがある。重量平均分子量の値は、GPC（ゲル浸透クロマトグラフィ）法によるポリブテン換算値である。

【0031】本発明の潤滑油組成物においては、(C)成分として用いることができるポリアルケニルコハク酸イミドは、組成物全量基準で、ポリアルケニルコハク酸イミドに由来する窒素の量として0.01～0.20重量%の範囲で配合される必要があるが、窒素の量として

0.01～0.15重量%の範囲が好適に用いられる。ポリアルケニルコハク酸イミドの配合量が、窒素の量として0.01重量%未満であると、所期の効果が十分に発揮されず、一方、配合量が、0.20重量%を超えても所期の効果が十分に発揮されず、また、ポリアルケニルコハク酸イミド自体の劣化物により、デポジットが増加する恐れがある。

【0032】(5)その他の添加剤成分

本発明の潤滑油組成物は、前述した組成、性状の潤滑油基油に、上述の(A)ジチオリン酸亜鉛、(B)カルシウムフェネート及び／又はカルシウムスルホネート、及び(C)ポリアルケニルコハク酸イミドを特定量配合するものであるが、更に必要に応じて、従来内燃機関用潤滑油に慣用されている他の添加剤成分、例えば、無灰分散剤、金属清浄剤、耐摩耗剤、摩擦低減剤、酸化防止剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、金属不活性剤、防錆剤、腐食防止剤、消泡剤等を本発明の目的を損なわない範囲で適宜添加することができる。

【0033】無灰分散剤としては、前述したポリアルケニルコハク酸イミド以外に、ポリアルケニルコハク酸アミド系、ベンジルアミン系、コハク酸エステル系、コハク酸エステルアミド系及びホウ素含有無灰分散剤等が挙げられる。これらは、通常0.1～10重量%の割合で使用される。

【0034】金属清浄剤としては、前述したカルシウム(Ca)スルホネート及びCaフェネート以外に、Ca、Mg、Ba等のスルホネート系、フェネート系、サリシレート系、ホスホネート系のものがあり、これらは、通常0.05～5重量%の割合で使用される。

【0035】耐摩耗剤としては、一般に前述したジチオリン酸亜鉛以外に、ジチオカルバミン酸金属塩(Mo、Pb、Sbなど)、ジチオカルバミン酸金属塩(Mo、Pb、Sbなど)、ナフテン酸金属塩(Pbなど)、脂肪酸金属塩(Pbなど)、ホウ素化合物、リン酸エステル、亜リン酸エステル、リン酸エステルアミン塩等が挙げられ、中でも、リン酸エステル系、ジチオリン酸金属塩系が好ましく用いられる。これらは、通常0.05～5重量%の割合で使用される。

【0036】摩擦低減剤としては、有機モリブデン化合物、脂肪酸、高級アルコール、脂肪酸エステル、油脂類、多価アルコール（部分）エステル、ソルビタンエステル、アミン、アミド、硫化エステル、リン酸エステル、亜リン酸エステル、リン酸エステルアミン塩などが挙げられる。これらは、通常0.05～3重量%の割合で使用される。

【0037】酸化防止剤としては、一般に前述したジチオリン酸亜鉛以外に、アルキル化ジフェニルアミン、フェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン、アルキル化フェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン等のアミン系酸化防止剤、2,6-ジターシャリーブチルフェノール、4,4'-メチレンビ



スー（2，6-ジターシャリーブチルフェノール）等のフェノール系酸化防止剤、ジラウリル-3，3'-チオジプロピオネイト等の硫黄系酸化防止剤、ホスファイト等のリン系酸化防止剤等が挙げられ、中でも、アミン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤が好ましく用いられる。これらは、通常0.05～5重量%の割合で使用される。

【0038】粘度指数向上剤としては、一般にポリメタクリレート系、オレフィンコポリマー系（ポリイソブチレン系、エチレン-プロピレン共重合体系）、ポリアルキルスチレン系、スチレン-ブタジエン水添共重合体系、スチレン-無水マレイン酸エステル共重合体系等が挙げられ、中でも、ポリメタクリレート系、オレフィンコポリマー系が好ましく用いられる。これらは、通常1～15重量%の割合で使用される。

【0039】流動点降下剤としては、一般にエチレン-酢酸ビニル共重合体、塩素化パラフィンとナフタレンとの縮合物、塩素化パラフィンとフェノールとの縮合物、ポリメタクリレート、ポリアルキルスチレン等が挙げられ、中でも、ポリメタクリレートが好ましく用いられる。これらは、通常0.01～5重量%の割合で使用される。

【0040】金属不活性化剤としては、ベンゾトリアゾール、トリアゾール誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体等が挙げられ、これらは、通常0.001～3重量%の割合で使用される。

【0041】防錆剤としては、脂肪酸、アルケニルコハク酸ハーフエステル、脂肪酸セッケン、アルキルスルホン酸塩、脂肪酸多価アルコールエステル、脂肪酸アミン、酸化パラフィン、アルキルポリオキシエチレンエーテル等が挙げられ、これらは、通常0.01～3重量%の割合で使用される。更に、本発明の潤滑油組成物には、腐蝕防止剤、消泡剤、着色剤等その他の添加剤も所望に応じて使用することができる。

【0042】

【実施例】以下に、本発明について実施例及び比較例を挙げて更に詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例に特に限定されるものではない。なお、実施例及び比較例における、パネルコーキングデポジット抑制性、耐NO<sub>x</sub>酸化安定性、及び蒸発特性の評価方法は、以下に示す評価方法で評価した。

【0043】（1）パネルコーキングデポジット抑制性評価方法

高温で窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）ガスを含むブローバイガスやEGR等に晒される吸気系、特にインターバルブをシミュレートして、窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）ガス含有空気雰囲気によるパネルコーキング試験を行う。試験方法としては、窒素酸化物（NO<sub>2</sub>）濃度1容量%の空気雰囲気にて、試験油を1.0g/hの速度で、マイクロシリンジ先端より、295℃に加熱したアルミニウム製パネ

ル上に3時間滴下して行う。油は、傾斜角8度で傾斜したパネル上で炭化してデポジットを生成する。試験終了後、生成したデポジット中に残存する油分を石油エーテルで抽出し、試験前後のパネル重量差により、デポジット生成量を算出する。デポジット抑制性能は、良好と判断されるデポジット生成量80mg未満を開発目標とした。

【0044】（2）耐NO<sub>x</sub>酸化安定性評価方法  
高温で窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）ガスを含むブローバイガスに晒されるエンジンをシミュレートして、窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）ガス含有空気による酸化試験を行う。試験方法は、試験油150mlについて、窒素酸化物（NO<sub>2</sub>）濃度1容量%、流速2リットル/時の窒素酸化物ガス含有空気（すなわち、NO<sub>2</sub> 0.02L/h、空気1.98L/h）を吹き込み、温度155℃、試験時間48時間で行う。評価は、酸化油の動粘度を測定して、未酸化油の動粘度と比較する。すなわち、酸化前後の試料の動粘度から粘度比を算出し、評価する。耐NO<sub>x</sub>酸化安定性は、粘度比が1.2未満で良好と判断される。また、酸化油中の不溶解分生成量（ASTM D893ペンタン不溶解分B法による）（重量%）も測定し、NO<sub>x</sub>による油劣化で生成するスラッジ量を評価する。スラッジ抑制性能、すなわち、吸気系のデポジットが油中スラッジによっても生成するため、デポジット抑制性能は、酸化油中の不溶解分生成量が1重量%未満で良好と判断される。

【0045】（3）蒸発特性評価方法  
蒸発特性の評価は、NOACK蒸発量を測定、算出して行う。NOACK蒸発量は、前述したように、CECL-40-T-87に準拠して、250℃、1時間、-20mmHgの条件で測定、算出した蒸発減量である。潤滑油の蒸発特性が極めて良好とされるNOACK蒸発量15重量%以下を開発目標とした。

【0046】実施例1

潤滑油基油として、組成、性状を表1に示す基油1を使用し、これに組成物全量基準で、添加剤成分として、

（A）セカンダリーアルキル（C<sub>6</sub>）ジチオリン酸亜鉛をリン量として、0.10重量%と、（B）全塩基価（TBN）が250mg KOH/g、アルキル基（R）が炭素数12であるカルシウムフェネートを2.0重量%、（C）ホウ素/窒素（B/N）の重量比が0.2、かつアルケニル基の分子量が2600であるポリアルケニルコハク酸イミドを窒素量として0.10重量%及び必要な慣用の添加剤（粘度指数向上剤や消泡剤等）を一定量4.0重量%配合し、潤滑油組成物を調製した。この潤滑油組成物について、パネルコーキングデポジット抑制性、耐NO<sub>x</sub>酸化安定性及び蒸発特性評価を実施した。これらの結果を表2に示す。パネルコーキングデポジット抑制性、耐NO<sub>x</sub>酸化安定性及び蒸発特性評価は良好である。

## 【0047】実施例 2～7

潤滑油基油として、実施例 1 と同様に、組成、性状を表 1 に示す基油 1 を使用し、これに組成物全量基準で、表 2 又は表 3 に示す添加剤成分を、同表に示す割合で配合し、潤滑油組成物を調製した。これらの各潤滑油組成物について、実施例 1 と同様に、パネルコーキングデポジット抑制性、耐 NO<sub>x</sub> 酸化安定性及び蒸発特性評価を実施した。これらの結果も表 2、3 に示す。パネルコーキングデポジット抑制性、耐 NO<sub>x</sub> 酸化安定性及び蒸発特性評価は良好である。

		基油 1	基油 2
動粘度@ 100℃	mm <sup>2</sup> /s	4.7	4.8
芳香族分	重量%	0.1	7.3
パラフィン分+1環ナフテン分	重量%	57	42
硫黄分	重量%	0.00	0.31
NOACK 蒸発量	重量%	16	19

## 【0050】

## 【0048】比較例 1～5

実施例 1～7 と同様に、組成、性状を表 1 に示す基油 1 又は 2 に、組成物全量基準で、表 3 に示す添加剤成分を、同表に示す割合で配合し、潤滑油組成物を調製した。各組成物について、パネルコーキングデポジット抑制性、耐 NO<sub>x</sub> 酸化安定性及び蒸発特性評価を実施した。これらの結果も表 3 に示す。

## 【0049】

## 【表 1】

## 【表 2】

	実施例 1		実施例 2		実施例 3		実施例 4		実施例 5		実施例 6	
	重量%	残部	重量%	残部	重量%	残部	重量%	残部	重量%	残部	重量%	残部
基油 1												
基油 2												
Sec C8-ZnDTP**	重量% (油中 P 量)	0.10	—	—	0.10	—	0.10	—	0.10	—	0.10	—
Pri C8-ZnDTP**	重量% (油中 P 量)	—	0.10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ca フェネート*3, TBN250, R=12	重量%	2.0	2.0	10.0	—	—	—	—	—	—	2.0	—
Ca フェネート, TBN143, R=12	重量%	—	—	—	—	—	3.5	—	—	—	—	—
Ca スルホネート, TBN300, R=15-18	重量%	—	—	—	—	—	—	1.7	—	—	—	—
コハク酸イミド*4, MW2600, B/N=0.2 重量% (N 量)	重量%	0.10	0.10	0.10	—	—	0.10	—	0.10	—	—	—
コハク酸イミド, MW1500, B/N=0 重量% (N 量)	重量%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.10	—
コハク酸イミド, MW1700, B/N=1.1 重量% (N 量)	重量%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
コハク酸イミド, MW2000, B/N=1.3 重量% (N 量)	重量%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
その他の添加剤*5	重量%	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
パネルコーキングデポジット量*6	mg	36	43	48	48	48	49	42	42	42	56	56
細成物 NOACK 蒸発量	重量%	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
耐 NOx 酸化安定性評価 (155°C, 48h)		1.02	1.06	1.03	1.03	1.03	1.04	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03
・酸化前後の粘度比 @ 100°C		0.21	0.43	0.83	0.83	0.83	0.51	0.38	0.38	0.38	0.31	0.31
・酸化油不溶解分量 (15°C) 重量%												

【表 3】

\*1: セカンダリーアルキル (C6) ジチオリン酸亜鉛をリン量として添加。

\*2: プライマリーアルキル (C8) ジチオリン酸亜鉛をリン量として添加。

\*3: 全塩基価(TBN)が 250 mg KOH/g、アルキル基(R)が炭素数 12 であるカルシウムフェネート。

\*4: ポリアルケニル基の重量分子重 (MW) が 2600、B/N 比が 0.2 であるポリアルケニルコハク酸イミドを窒素量として添加。

\*5: その他の添加剤として、粘度指数向上剤、消泡剤をそれぞれ特定量の合計 4.0% 添加。

\*6: パネルコーキング試験条件; 295°C, 1.0 g/h 滴下, NO<sub>2</sub> (1%) / 空気, 3 時間。

\*7: ASTM D893 ベンタン不溶解分 B 法による。

基油 1	重量%	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
基油 2	重量%	残部	—	残部	残部	残部	残部
Sec C6-ZnDTP <sup>*1</sup>	重量% (油中 P 量)	0.10	0.10	—	0.10	0.10	0.10
Pri C8-ZnDTP <sup>*2</sup>	重量% (油中 P 量)	—	—	—	—	—	—
C a フォネート <sup>*3</sup> TBN250 R=12	重量%	2.0	2.0	2.0	—	2.0	—
C a スルホネート TBN 30 R=15~22	重量%	—	—	—	—	—	2.0
C a フォネート TBN143 R=12	重量%	—	—	—	—	—	—
C a スルホネート TBN300 R=16~18	重量%	—	—	—	—	—	—
コハク酸イミド <sup>*4</sup> MW2600 B/N=0.2 重量% (N 量)	重量%	—	0.10	0.10	0.10	—	0.10
コハク酸イミド <sup>*5</sup> MW1600 B/N=0 重量% (N 量)	重量%	—	—	—	—	—	—
コハク酸イミド <sup>*6</sup> MW1700 B/N=1.1 重量% (N 量)	重量%	0.10	—	—	—	—	—
コハク酸イミド <sup>*7</sup> MW2000 B/N=1.3 重量% (N 量)	重量%	—	—	—	—	0.10	—
その他の添加剤 <sup>*8</sup>	重量%	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
パネルコーキングデポジット量 <sup>*9</sup>	m g	73	168	166	143	136	132
組成物 NOACK 蒸発量	重量%	15	18	15	15	15	16
耐 NOx 酸化安定性評価 (155°C, 48h)							
・酸化前後の粘度比 @ 100°C		1.07	1.31	1.56	1.32	1.26	1.29
・酸化油不溶解分生成量 (スラッジ量) <sup>*7</sup> 重量%		0.64	1.68	2.48	1.93	1.37	1.84

\*1: セカンダリーアルキル (C6) ジチオリン酸亜鉛をリン量として添加。

\*2: プライマリーアルキル (C8) ジチオリン酸亜鉛をリン量として添加。

\*3: 全塩基価 (TBN) が 250 mg KOH/g、アルキル基 (R) が炭素数 12 であるカルシウムフェネート。

\*4: ポリアルケニル基の重量分子重 (MW) が 2600、B/N 比が 0.2 であるポリアルケニルコハク酸イミドを微量として添加。

\*5: その他の添加剤として、粘度指数向上剤、消泡剤をそれぞれ特定量の合計 4.0% 添加。

\*6: パネルコーキング試験条件; 295°C, 1.0 g/h 滴下, NO<sub>2</sub> (1%) / 空気, 3 時間。

\*7: ASTM D893 ベンタン不溶解分 B 法による。

【0052】上記実施例及び比較例から、潤滑油基油として、芳香族分、硫黄分、パラフィン分と 1 環ナフテン分の総量、100°C における動粘度、及び NOACK 蒸発量を特定範囲とした基油を用い、これに特定の 3 種類の添加剤を特定量配合することにより、いずれの実施例においても、パネルコーキング試験のデポジット量は、少なく良好であり、また、耐 NOx 酸化安定性評価試験の粘度上昇は小さく良好であり、不溶解分生成量 (スラッジ量) も少なく、そして、蒸発特性も良好で、高品質のものが得られることが明らかになった。すなわち、実施例 1 の結果を例にとれば、パネルコーキング試験において、デポジット生成量は 36 mg で少なく、また、耐 NOx 酸化安定性試験において、試験油の酸化前後の粘度比は 1.02 であり、ほとんど粘度上昇していなく、酸化油中の不溶解分生成量 (ASTM D893 ベンタン不溶解分 B 法による) は、0.21 重量% と少な

い。さらに、NOACK 蒸発量も 15 重量% であり、開発目標を達成している。同様に、実施例 2~7 も、潤滑油として高品質のものが得られている。一方、比較例 1 は、潤滑油基油として、100°C における動粘度が本発明で規定した特定範囲内であるものの、芳香族分、硫黄分、パラフィン分と 1 環ナフテン分の総量及び NOACK 蒸発量が特定範囲外である基油を用い、添加剤として、実施例 1 と同成分を同量配合して、潤滑油組成物を調製し、評価しているが、パネルコーキング試験において、デポジット生成量は 168 mg と多く、また耐 NOx 酸化安定性評価試験において、酸化前後の粘度比は高く、粘度上昇しており、酸化油中の不溶解分生成量も多い。さらに、NOACK 蒸発量も多い。同様に、比較例 2~5 も、パネルコーキング試験や耐 NOx 酸化安定性評価試験において、開発目標を満足していない。これらから、潤滑油基油に、芳香族分、硫黄分、パラフィン分

と1環ナフテン分の総量、100℃における動粘度、及びNOACK蒸発量を特定範囲とした基油に、少なくとも特定の3種類の添加剤を特定量配合しないと、パネルコーキングデポジット抑制性、耐NOx酸化安定性及び蒸発特性が良好とならず、潤滑油として高品質のものが得られないことが明らかである。すなわち、潤滑油基油として、芳香族分、硫黄分、パラフィン分と1環ナフテン分の総量、100℃における動粘度、及びNOACK蒸発量が特定範囲である基油に、少なくとも特定の3種類の添加剤を特定量配合することにより、耐NOx酸化安定性及び蒸発特性に優れ、かつ吸気系のデポジット生成を抑制する潤滑油組成物が得られることが明らかにな

った。

#### 【0053】

【発明の効果】本発明の潤滑油組成物は、芳香族分、硫黄分、パラフィン分と1環ナフテン分の総量、100℃における動粘度、及びNOACK蒸発量を特定範囲とした基油に、特定の3種類の添加剤を特定量配合することにより、耐NOx酸化安定性及び蒸発特性に優れ、かつ吸気系のデポジット生成を抑制する優れた性能を有する。本発明の潤滑油組成物は、内燃機関、特にNOx吸蔵還元型触媒やEGR装置を装備するガソリンエンジン及び希薄燃焼ガソリンエンジンなどに用いられる潤滑油として好適である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

ターマート (参考)

C 1 0 M 149/14

C 1 0 M 149/14

// C 1 0 N 10:04

20:02

40:25

Fターム(参考) 4H104 BF03C BH07C DA02A DB06C  
DB07C EA02A EA03C EA04A  
EA21A EA21C EA22C FA02  
LA02 LA03 LA05 LA20 PA41  
PA44